

06;12

Метод получения углеродных нановолокон из алмазографитовой композитной пленки

© С.Ю. Суздальцев, Д.В. Нефедов, К.Н. Огурцов, А.М. Буров

Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
Саратовский филиал
Саратовский государственный технический университет
Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН,
Саратов
E-mail: suzdaltsevsky@rambler.ru

Поступило в Редакцию 14 апреля 2011 г.

Предложен метод получения углеродных нановолокон с контролируемым распределением по поверхности подложки, исключающий использование катализатора и высокотемпературный нагрев подложки. Метод основан на реконструкции композитного углеродного материала при локальном перегреве от протекания электрического тока в местах образования складок термически расширенной углеродной пленки на диэлектрической подложке.

Углеродные нановолокна и нанотрубки с металлическим типом проводимости — следующее поколение проводникового материала для наноэлектроники. Материала, не склонного к электромиграции при плотностях тока, много больших, чем у наноразмерных проводников, изготовленных из меди [1]. Разумеется, для выпуска электронных приборов необходимо размещать нанопроводники в строго заданных местах. К сожалению, манипулирование объектами столь малого размера — сложная задача для создания лабораторных макетов прибора и почти невыполнимая при их масштабном производстве. Поэтому для реального использования углеродных нанопроводников в электронике необходимы технологии, которые позволяют их изготавливать непосредственно в требуемом месте поверхности подложек. Рост нановолокон и нанотрубок из газовой фазы (CVD) при использовании предварительно нанесенного на поверхность подложки катализатора вполне способен обеспечить заданное распределение. Однако применение CVD-технологий с катализаторами и необходимыми для их активации вы-

сокими температурами сильно ограничивается тепловой деградацией материала подложки и уже размещенных на подложке структур [2]. В данной работе представлен новый метод получения углеродных нановолокон, распределенных на подложке без использования частиц катализатора и без высокотемпературного нагрева подложки.

В работе использованы углеродные пленки с толщинами от 50 до 150 nm, осажденные на стеклянные подложки методом разложения паров этанола в микроволновой плазме в условиях, соответствующих получению алмазографитового композитного материала с преимущественным содержанием модификаций графита в углеводородной матрице [3]. Изготовленные образцы поочередно подвергались воздействию электрических полей напряженностью до $30 \text{ V}/\mu\text{m}$ в вакууме 10^{-5} Pa , при температуре подложки $\sim 25^\circ\text{C}$. В качестве анода использован молибденовый стержень диаметром 3 mm, в качестве катода — испытываемые углеродные пленки, зазор между катодом и анодом $90 \mu\text{m}$. При первом приложении электрических полей, соответствующих получению эмиссионных токов более $3 \text{ mA}/\text{cm}^2$, происходил пробой с протеканием тока от $15 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Протекание токов привело к реконструкции участков углеродных пленок с образованием волокон длиной от 0.2 до $10 \mu\text{m}$ в зависимости от толщины исходного углеродного композита (рис. 1, *a*). Пропускание локальных токов через заданные участки токопроводящей пленки осуществлялось путем сканирования поверхности анодом. Исследование углеродных волокон с помощью сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии показало, что они представляют собой ленты прямоугольного сечения с шириной 70–55 nm и толщиной 50–150 nm, совпадающей с толщиной использованной углеродной пленки (рис. 1, *b*). Внутренняя структура волокна представляет собой слои углерода, расположенные преимущественно перпендикулярно волокну (рис. 1, *c*). Сформированная система распределенных по поверхности подложки нановолокон позволяет оценить их устойчивость к протеканию токов большой плотности и показать автоэмиссионную способность, характерную для углеродных нанотрубных автоэммиттеров. Прохождение автоэмиссионных токов до $0.2 \text{ A}/\text{cm}^2$ импульсами по 2 s и скважностью 50 не приводило к снижению эмиссионной способности исследованных пленок. Если принять, что волокна расположены с концентрацией 3000 mm^{-2} , имеют диаметр 100 nm и эмиссия происходит с каждого, тогда через волокно при близкой к максимальной нагрузке протекает ток с $4 \cdot 10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$.

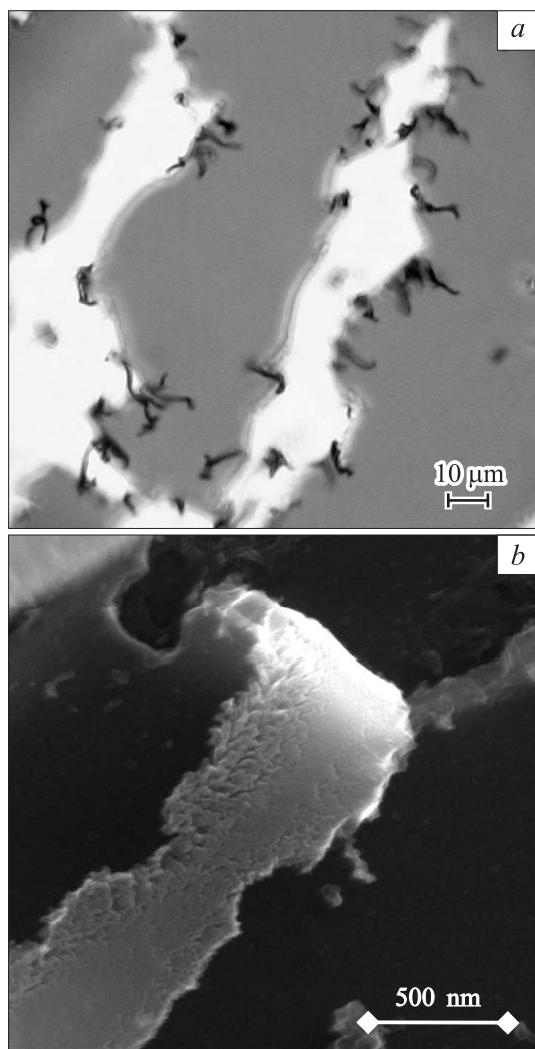


Рис. 1. *a* — изображение области деструкции поверхности углеродной пленки толщиной 150 nm с нановолокнами, полученное с оптического микроскопа, *b* — электронно-микроскопическое (СЭМ) изображение сформировавшегося углеродного волокна, *c* — ПЭМ-изображение торца углеродного нановолокна.

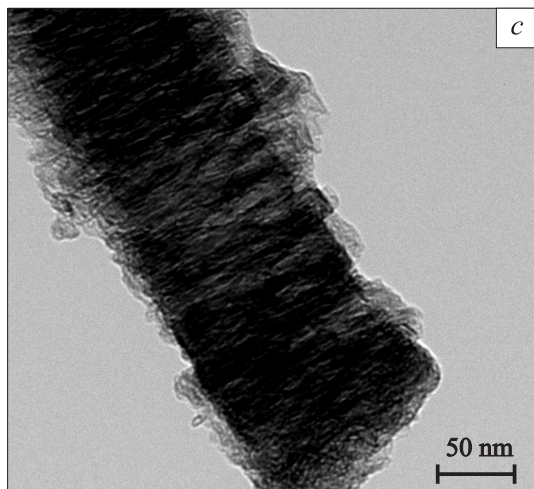


Рис. 1 (продолжение).

Мы полагаем, что формирование углеродных нановолокон произошло следующим образом. При возникновении электрического пробоя и протекания значительных токов произошел существенный нагрев углеродной пленки, а большая разница в значениях температурного коэффициента расширения углерода и стеклянной подложки ($\alpha_{carbon} = 29 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{glass} = 4.5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) привела к значительным механическим деформациям углеродной пленки. Оказанное воздействие позволило преодолеть силу связи пленки с поверхностью подложки и тем самым отсоединить пленку с образованием складок. Это в дальнейшем привело к образованию системы взаимосвязанных участков с удалением углеродного материала от подложки (рис. 1, а). При отсоединении от подложки (например, путем удаления жертвенного слоя) напряженные пленки, содержащие растянутый и/или сжатый слой, сворачиваются [4]. Используемые композитные углеродные пленки представляют собой материал с неравномерным распределением гетерофазных компонентов по толщине [3] и также должны сворачиваться. Однако экспериментально обнаруженные волокна состоят преимущественно из прямолинейных участков, а наименьший радиус изгиба имеют около крепления волокна к подложке. Следовательно,

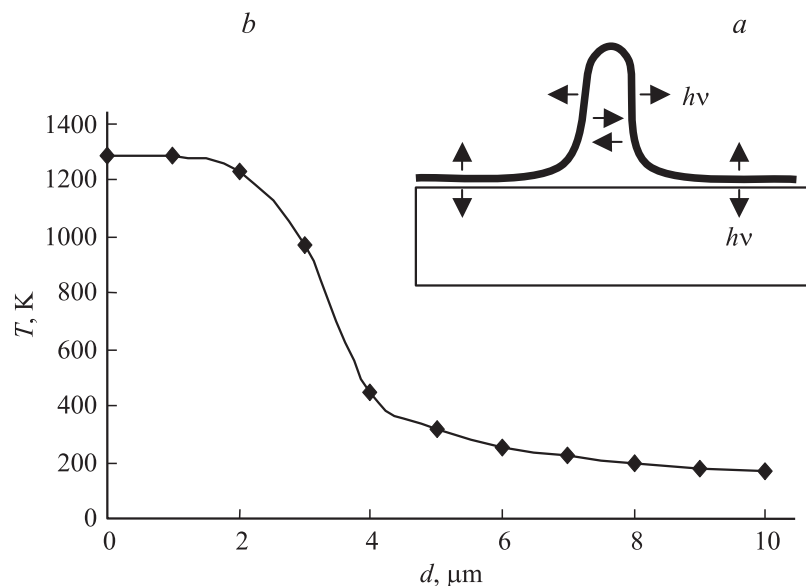


Рис. 2. *a* — схема излучения тепла с поверхности углеродной пленки на стеклянной подложке около складки, *b* — расчетная температура пленки в поперечном направлении от складки при изменении расстояния от центра складки.

в разорванной неравномерной по толщине гетерофазной пленке произошла релаксация механических напряжений, приведшая к формированию слабоскрученных волокон по всей длине, кроме участков около подложки. К такой релаксации напряжений может привести неравномерный нагрев от протекающего через складку углеродной пленки тока, обусловленный тем, что в местах образования складок практически отсутствует теплопроводность между нагреваемой пленкой и массивной подложкой, но главное — исключается теплоотвод за счет излучения с внутренней поверхности пленки через прозрачное стекло (рис. 2, *a*).

Проведено моделирование тепловых процессов при деструкции углеродной пленки на поверхности подложки [5]. Решалась осесимметричная связанная задача растекания токов и нестационарной теплопро-

водности с теплообменом за счет излучения на поверхностях пленки. Принималось, что толщина углеродной пленки — 150 nm, стеклянной подложки — 1500 μm , площадь катодного пятна — 28 μm^2 , протяженность пленки от центра складки до соприкосновения с подложкой — 4 μm , плотность тока в катодном пятне (исходя из величины пробойного тока) — $4 \cdot 10^3 \text{ A/cm}^2$. При решении задачи получено распределение температуры в исследуемом объекте (рис. 2, *b*). Показано, что углеродная пленка в складке нагревается свыше 1500 К (в центре складки протяженность пленки (d) равна 0), а на поверхности подложки менее 300 К ($d = 5$). Вероятно, столь высокие температуры и привели к снятию напряжений в пленке, ее разрыву с образованием нановолокон.

Исходя из изложенного выше процесс получения углеродных нановолокон из композитных алмазографитовых пленок можно условно разделить на несколько этапов.

1. Растекание тока большой плотности, нагрев и расширение пленки.
2. Образование складки с отсоединением тепловыделяющей пленки от подложки.
3. Возрастание температуры в складке, ее разрыв и формирование нановолокон.

Путем перемещения анода вдоль поверхности подложки легко осуществить протекание локальных токов в заданных областях углеродной пленки и распределить углеродные нановолокна по поверхности подложки. Этот способ организации локальных токов представляет интерес не только как самостоятельная технология распределенного формирования нановолокон, но и как простая методика, позволяющая исследовать закономерности реконструкции композитного углеродного материала. Такой подход не требует предварительного изготовления на подложке сложной планарной электропроводной системы, способной обеспечить протекание тока с плотностью, необходимой для реконструкции композитного углеродного материала в заданной области подложки.

Таким образом, использованный исходный углеродный материал и способ воздействия на него представляют собой новый, простой метод контролируемого получения углеродных нановолокон непосредственно на подложке. Дальнейшие исследования характера происходящих процессов позволят разработать технологию создания углеродных нанопроводников в заданных местах электронных приборов.

Список литературы

- [1] *Yamada T., Yabutani H., Saito T., Yang C.Y.* // *Nanotechnology*. 2010. V. 21. P. 265 707.
- [2] *Бочаров Г.С., Елецкий А.В.* // *ЖТФ*. 2007. Т. 77. В. 4. С. 107.
- [3] *Алехин А.А., Суздальцев С.Ю., Яфаров Р.К.* // *Письма в ЖТФ*. 2003. Т. 29. В. 15. С. 73.
- [4] *Prinz V.Ya., Golod S.V.* // *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* 2006. V. 47 (6). P. 868.
- [5] *Горелова О.С., Огурцов К.Н., Суздальцев С.Ю.* // Матер. Седьмой Междунар. конф. „Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства“. Владимир, 17–19 ноября 2010 г. С. 100.